

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005040

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-074016
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 4 0 1 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

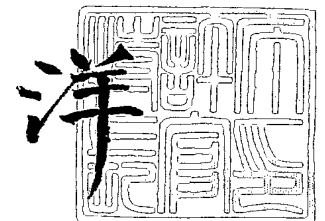
J P 2 0 0 4 - 0 7 4 0 1 6

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00140
【提出日】 平成16年 3月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C04B 28/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
 【氏名】 正長 眞理
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
 【氏名】 枚田 健
【特許出願人】
 【識別番号】 000004628
 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
【代理人】
 【識別番号】 100072349
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 八田 幹雄
 【電話番号】 03-3230-4766
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奈良 泰男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111464
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 齋藤 悦子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114649
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宇谷 勝幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124615
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 敏史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001719
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

分子量 300～500, 000 の分子内に第 1 級および／または第 2 級アミノ基を有するポリアミン化合物 (I) に、下記式 (1) :

【化 1】



ただし、式中、 R^1 は、炭素原子数 3～30 の炭化水素基を表し；および X^1 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表す、
で示される化合物 (II) を反応させて得られる生成物 (III) を含む水硬性材料用添加剤。

【請求項 2】

分子量 300～500, 000 の分子内に第 1 級および／または第 2 級アミノ基を有するポリアミン化合物 (I)、下記式 (1) :

【化 2】



ただし、式中、 R^1 は、炭素原子数 3～30 の炭化水素基を表し；および X^1 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表す、
で示される化合物 (II)、ならびに炭素原子数 2～4 のオキシアルキレンおよび／または下記式 (2) :

【化 3】



ただし、式中、 X^2 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表し；Y は、 $COOZ$ または SO_3W を表し、この際、Z は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素原子数 1～30 の炭化水素基または $-(R^2O)_n-R^3$ を表し、この際、 R^2O は、炭素原子数 2～18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上の混合物を表し、n は、オキシアルキレン基 (R^2O) の平均付加モル数を表し、0～500 の数であり、 R^3 は、水素原子または炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表し、および W は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基を表す、
で示される化合物 (IV) を反応させて得られる生成物 (V) を含む水硬性材料用添加剤。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の少なくとも 1 種の水硬性材料用添加剤および分散剤を含む水硬性材料用添加剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】水硬性材料用添加剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、水硬性材料用添加剤に関するものである。特に、本発明は、水硬性材料、特にコンクリート部材の流動性・分散性を改善し、乾燥収縮を低減する水硬性材料用添加剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水硬性材料は、強度や耐久性に優れた硬化物を与えることから、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等に広く用いられており、土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。このような水硬性材料においては、硬化した後に、外気温や湿度条件等により、内部に残った未反応水分の逸脱が起こり、これに起因すると考えられる乾燥収縮が進行し、硬化物中にひび割れが生じることがしばしば問題となっている。このひび割れは、構造物の美観を損なうばかりでなく、長期的に見ると、ひび割れ部分を通して空気（特に炭酸ガス）や雨水（特に酸や塩化物イオン）等の劣化要因が浸入して鉄筋の腐食やコンクリートの中性化が起こるなど、多くの複合劣化の誘因となることが指摘されている。近年、これらコンクリート構造物の早期劣化が社会的問題となり、ひび割れを抑制し、耐久性に優れた構造物への要求が高まってきていることから、現在、これら土木・建築構造物等の乾燥収縮の進行を抑制する重要性が認識され、技術革新が盛んに行なわれている。

【0003】

このような背景から、多くの乾燥収縮に関する研究報告がなされており、収縮を低減する（ひいてはひび割れを抑制する）方法としては、膨脹材を用いる方法、減水剤を用いてコンクリート組成物の単位水量を低減する方法、及び乾燥収縮低減剤を使用する方法などがある。これらのうち、減水剤を用いて単位水量を低減する方法が最も簡便な方法として広く使用されている。このような減水剤として、現在、ナフタレン系、アミノルホン酸系及びポリカルボン酸系などが市販されており、最も優れた特徴を有するポリカルボン酸系高性能AE減水剤においては、種々の水溶性ビニル共重合体が提案されてきている（例えば、特許文献1～5参照）。しかしながら、これらの減水剤においては、乾燥収縮低減性が十分でなく必要に応じてさらに膨脹材や乾燥収縮低減剤を併用する方法がとられている。この際、併用される乾燥収縮低減剤としては、様々な化合物が使用されている（例えば、特許文献6～9参照）。上記公報のうち、特許文献6には、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドの付加重合体を含むセメントの乾燥収縮防止剤が開示されている。また、特許文献7には、ジフェニルメタン誘導体のアルキレンオキシド付加物を含む乾燥収縮低減剤が開示されている。

【0004】

しかしながら、膨脹材や乾燥収縮低減剤はいずれもコンクリート組成物への混和量を多くする必要があり、また、乾燥収縮低減剤においてはその製品価格も高いことから、このような乾燥収縮低減剤の混和はコンクリート単位容量当たりの単価の著しい高騰につながる。このような問題は、乾燥収縮低減剤が市場に普及しない一因となっている。

【0005】

これらの問題を解決する方策として、例えば、特許文献8には、アルコキシポリアルキレングリコールにエチレン性不飽和カルボン酸をグラフト重合した重合体が開示されている。しかしながら、上記特許文献8に開示される重合体は、分散性及び乾燥収縮低減性を同時に満足できるものではなく、上記問題を十分解決しえるものではない。

【0006】

このように、乾燥収縮を有効に低減できかつ十分な流動性／分散性をコンクリート部材等に付与できる添加剤に対する要求は強く存在するものの、このような添加剤は得られていない。

- 【特許文献 1】特開平 8 - 5 3 5 2 2 号公報
【特許文献 2】特開平 8 - 2 9 0 9 4 8 号公報
【特許文献 3】特開平 8 - 2 9 0 9 5 5 号公報
【特許文献 4】特開平 9 - 2 8 5 5 号公報
【特許文献 5】特開平 1 0 - 8 1 5 4 9 号公報
【特許文献 6】特開昭 5 9 - 2 1 5 5 7 号公報
【特許文献 7】特開昭 6 2 - 6 1 4 5 0 号公報
【特許文献 8】特開昭 5 9 - 3 4 3 0 号公報
【特許文献 9】特許第 2 8 2 5 8 5 5 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、乾燥収縮を効果的に低減できかつ十分な流動性／分散性をコンクリート部材等の水硬性材料組成物に付与できる水硬性材料用添加剤を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

また、本発明の他の目的は、乾燥収縮を効果的に低減しかつさらに優れた流動性／分散性を有する水硬性材料用添加剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明らは、上記諸目的を達成するために、様々な化合物について鋭意検討を行った結果、特定のポリアミン化合物にアミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を有する化合物を反応、付加させて得られる生成物が、優れた流動性（分散性）及び乾燥収縮低減性を同時に水硬性材料組成物に付与できることを知得した。上記知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 0】

すなわち、上記目的は、分子量 3 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0 の分子内に第 1 級および／または第 2 級アミノ基を有するポリアミン化合物 (I) に、下記式 (1) :

【0 0 1 1】

【化 1】



【0 0 1 2】

ただし、式中、 R^1 は、炭素原子数 3 ~ 3 0 の炭化水素基を表し；および X^1 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表す、
で示される化合物 (II) を反応させて得られる生成物 (III) を含む水硬性材料用添加剤によって達成される。

【0 0 1 3】

上記目的はまた、上記ポリアミン化合物 (I)、上記化合物 (II)、ならびに炭素原子数 2 ~ 4 のオキシアルキレンおよび／または下記式 (2) :

【0 0 1 4】

【化 2】



【0 0 1 5】

ただし、式中、 X^2 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表し； Y は、 $COOZ$ または SO_3W を表し、この際、 Z は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素原子数 1 ~ 3 0 の炭化水素基または $-(R^2O)_n-R^3$ を表し、この際、 R^2O は、炭素原子数 2 ~ 1 8 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上の混合物を表し、 n は、オキシアルキレン基 (R^2O) の平均付加モル数を表し、0 ~

500の数であり、 R^3 は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、およびWは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基を表す、で示される化合物(IV)を反応させて得られる生成物(V)を含む水硬性材料用添加剤によっても達成される。

【0016】

上記他の目的は、本発明の少なくとも1種の水硬性材料用添加剤および分散剤を含む水硬性材料用添加剤組成物によって達成される。

【発明の効果】

【0017】

本発明の水硬性材料用添加剤は、上記特定のポリアミン化合物(I)に、上記式(1)の化合物(II)を反応させて得られる生成物(III)を含むことを特徴とするものである。本発明による生成物(III)は、セメント材料の乾燥収縮を効果的に抑制できる。このため、本発明の水硬性材料用添加剤を用いることによって、乾燥収縮を効果的に低減でき、ゆえにコンクリートの高耐久化を図ることができる。また、本発明による生成物(III)は、分散剤等の他の混和剤を使用しなくとも優れた流動性を水硬性材料組成物に付与できるため、必要なセメント量や単位水量を減らすことが可能であり、強度等のコンクリートの品質を向上することができる。また、上記生成物(III)に、オキシアルキレンおよび／または上記式(2)の化合物(IV)を反応させて得られる生成物(V)を水硬性材料用添加剤に使用することによって、乾燥収縮低減効果及び流動性(分散性)をさらに向上することができる。

【0018】

このため、本発明の水硬性材料用添加剤は、耐久性が必要とされるコンクリートの施工に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】

本発明の第一は、分子量300～500、000の分子内に第1級および／または第2級アミノ基を有するポリアミン化合物(I)に、下記式(1)：

【0021】

【化3】



【0022】

で示される化合物(II)を反応させて得られる生成物(III)を含む水硬性材料用添加剤を提供するものである。また、本発明の第二は、ポリアミン化合物(I)、化合物(II)、ならびに炭素原子数2～4のオキシアルキレンおよび／または下記式(2)：

【0023】

【化4】



【0024】

で示される化合物(IV)を反応させて得られる生成物(V)を含む水硬性材料用添加剤を提供するものである。

【0025】

本発明による生成物(III)、(V)は、乾燥収縮を有効に低減できかつ流動性(分散性)を水硬性材料組成物に付与できることが判明した。本発明による生成物(III)、(V)が乾燥収縮を抑制できる明確な機構は不明であるが、以下のようにして、本発明による生成物(III)、(V)が乾燥収縮を抑制するものと考えられる。すなわち、コンクリート硬化体の乾燥に伴い、硬化体内部で水(自由水)の移動が起こる。その際に、

硬化体表面と水との間で水の表面張力による引張り力が発生するために収縮が起こるといわれている。水の表面張力を下げることにより硬化体表面と水との間の引張り力を低減することが乾燥収縮低減剤の目的であり、本発明による生成物（ⅠⅠⅠ）、（Ⅴ）においては、必須成分である上記化合物（ⅠⅠ）の疎水性基部分が、生成物（ⅠⅠⅠ）が水に溶解する際に、水の表面張力を下げる効果を発現し、これにより乾燥収縮が抑制されと考えられる。さらに、本発明による生成物（Ⅴ）においては、上記化合物（ⅠⅤ）のカルボン酸またはその塩やスルホン酸またはその塩が導入されることによって、セメント表面に吸着した際にセメント表面が疎水化され、水との間の引張り力を低減する効果が発揮され、これによっても乾燥収縮が抑制されと考えられる。上記利点に加えて、本発明による生成物（ⅠⅠⅠ）、（Ⅴ）は、分散剤として作用して、セメントを均一に分散できる。この際、本発明による生成物（ⅠⅠⅠ）、（Ⅴ）が流動性（分散性）を水硬性材料組成物に付与できる明確な機構もまた不明であるが、以下のようにして、本発明による生成物（ⅠⅠⅠ）、（Ⅴ）が流動性（分散性）を水硬性材料組成物に付与するものと考えられる。すなわち、本発明による生成物（ⅠⅠⅠ）、（Ⅴ）は、必須成分である上記化合物（ⅠⅠ）の疎水性基部分の導入によって、A E剤のような一種の界面活性剤としての機能が発現し、水硬性材料組成物に良質な空気を連行することにより、ボールベアリング的な作用により、水硬性材料組成物に良好な分散性／流動性を付与すると考えられる。このため、本発明の水硬性材料用添加剤は、普通、早強、中庸熟、低熱、耐硫酸塩等の各種ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料に、乾燥収縮を効果的に低減する目的で、また、流動性（分散性）を水硬性材料組成物に付与する目的で、好適に使用される。

【0026】

本発明によるポリアミン化合物（Ⅰ）は、分子量が300～500, 000でありかつその分子内に第1級および／または第2級アミノ基を有する化合物である。このようなポリアミン化合物（Ⅰ）としては、分子量が300～500, 000でありかつその分子内に第1級および／または第2級アミノ基を有するものであれば特に制限されないが、例えば、このような基を有するアミン類またはその誘導体がある。これらのうち、アミン類としては、例えば、エチレンイミンの重合によって得られるポリエチレンイミンなど、アルキレンイミン（例えば、エチレンイミン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン等）の重合または共重合によって得られるポリアルキレンイミン；上記したようなポリアルキレンイミンおよび／またはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどの（ポリ）アルキレンポリアミンと、硫酸、リン酸、アジピン酸などの多塩基酸との縮合によって得られるポリアミドポリアミン；ポリアルキレンイミンおよび／またはアルキレンイミンと、尿素との反応によって得られるポリウレアポリアミン；アルキレンイミンと無水フタル酸などの酸無水物との共重合によって得られるポリアミドポリエステルポリアミンなどが挙げられる。また、ポリアミン誘導体としては、前記ポリアミンに、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステル類、及びアクリルアミドなどの α 、 β -不飽和アミド化合物等を付加反応させた化合物などが挙げられる。なお、本発明によるポリアミン化合物（Ⅰ）は、上記したように重合や付加反応によって製造されてもよいが、市販品を使用してもよい。市販品としては、エポミン（ポリエチレンイミン） SP-003、SP-006、SP-012、SP-018 SP-200、SP-110、P-1000（株式会社日本触媒）などが挙げられる。これらのうち、ポリアルキレンイミン、ポリアミドポリアミンが好ましく、特にポリエチレンイミン、エチレンジアミンとアジピン酸との縮合物、トリエチレントトラミンとアジピン酸との縮合物が好ましい。本発明によるポリアミン化合物（Ⅰ）は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、本発明において、ポリアミン化合物（Ⅰ）は、300～500, 000の分子量を有する。この際、分子量が300未満であると、化合物（ⅠⅠ）の付加量が少なく、十分な分散

性、乾燥収縮低減性が得られないおそれがある。逆に、分子量が500,000を超えると、ポリアミン化合物(I)が大きくなりすぎて、ポリアミン化合物(I)を化合物(II)と反応させて得られる生成物(III)もまた過剰に大きくなり、分散性を低下させるおそれがある。ポリアミン化合物(I)の分子量は、乾燥収縮低減性及び流動性(分散性)を考慮すると、好ましくは300~300,000、より好ましくは300~100,000である。なお、本明細書において、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された数平均分子量(Mn)を意味する。

【0027】

また、本発明において、化合物(II)は、上記式(1)で示される化合物である。このような化合物(II)は、疎水性基を有しているため、水に溶解されると、水の表面張力を下げる効果を発現して、これにより硬化後の乾燥の際、硬化体内部の水の移動により生じる硬化体表面と水との引張り力を低減して、その結果乾燥収縮を効果的に抑制させる効果を有する。上記式(1)において、 R^1 は、炭素数3~30の炭化水素基を表わす。このような炭化水素基としては、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、イソオクチル、2,3,5-トリメチルヘキシル、4-エチル-5-メチルオクチル及び2-エチルヘキシル、テトラデシル、オクタデシル、イコシル等の炭素数3~30の直鎖及び分岐鎖のアルキル基；シクロペンチル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル等の環状のアルキル基；フェニル、ベンジル、フェネチル、*o*-, *m*-若しくは

-トリル、2,3-若しくは2,4-キシリル、メシチル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビフェニル、ベンズヒドリル、トリチル及びピレニル等のアリール基及びアルキル基を有するこれらのアリール基((アルキル)アリール基)；上記アリール基の少なくとも一部を水添させた水添アリール基及びアルキル基を有するこれらの水添アリール基((アルキル)水添アリール基)；およびベンジル、メチルベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル等の(アルキル)アラルキル基などを挙げることができる。また、 X^1 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表す。このような原子団としては、アミノ基と反応しうる官能基を有するものであれば特に制限されないが、例えば、グリシジルエーテル、エポキシ、イソシアネート、チオイソシアネート、(メタ)アクリレート、アルデヒドケトン、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アシル、カルボン酸、カルボン酸無水物由来の基などが挙げられる。これらのうち、好ましくはグリシジルエーテル、エポキシ、イソシアネート、(メタ)アクリレート、ハロゲン化アルキル、カルボン酸であり、特に好ましくはエポキシ、(メタ)アクリレート、グリシジルエーテル、ハロゲン化アルキル、カルボン酸である。

【0028】

このような化合物(II)の具体例としては、オクチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどの高級アルコールのグリシジルエーテル類；オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、ラウリルフェニルグリシジルエーテル、ステアリルフェニルグリシジルエーテルなどのアルキルフェノールのグリシジルエーテル類；オクチルシクロペンチルグリシジルエーテル、オクチルシクロヘキシルグリシジルエーテル、ノニルシクロペンチルグリシジルエーテル、ノニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、ラウリルシクロペンチルグリシジルエーテル、ラウリルシクロヘキシルグリシジルエーテル、ステアリルシクロペンチルグリシジルエーテル、ステアリルシクロヘキシルグリシジルエーテルなどのアルキルシクロアルカノールのグリシジルエーテル類；オクチルベンジルグリシジルエーテル、ノニルベンジルグリシジルエーテル、ラウリルベンジルグリシジルエーテル、ステアリルベンジルグリシジルエーテルなどのアルキルベンジルアルコールのグリシジルエーテル類；炭素数12~14の混合物である α -オレフィンエポキシド、炭素数16~18の混合物である α -オレフィンエポキシド、炭素数20~28の混合物である α -オレフィンエポキシド、炭素数30以上の混合物である α -オレフィンエ

ポキシドなどの1, 2-エポキシアルカン類; オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネートなどのアルキルイソシアネート類; オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなどのアルコール類とトリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート類との反応により得られるモノイソシアネート化合物類; オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなどのアルコール類の末端水酸基を塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子置換したハロゲン化物類; ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの飽和脂肪酸類; オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸などの不飽和脂肪酸類; (メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリルなどの(メタ) アクリル酸エステル類などが挙げられる。これらの化合物(II)は、単独であるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、化合物(II)の使用量は、ポリアミン化合物(I)と反応して生成物(III)を十分形成できる量であれば特に限定されないが、ポリアミン化合物(I)との反応性を考慮すると、ポリアミン化合物(I)の活性アミン水素1個あたり、0.01~0.9分子、より好ましくは0.1~0.9分子の化合物(II)を使用するのが好ましい。

【0029】

本発明においては、ポリアミン化合物(I)と化合物(II)とを反応させて、ポリアミン化合物(I)に化合物(II)を付加させることにより、生成物(III)を得るものであるが、この際のポリアミン化合物(I)と化合物(II)との反応条件は、当該反応が進行して生成物(III)が十分得られるものであれば特に制限されないが、例えば、ポリアミン化合物(I)と化合物(II)を、そのまま、あるいは必要に応じて溶剤により希釈して、好ましくは溶剤に溶解、分散または懸濁させて、最も好ましくは溶剤に溶解させて、好ましくは常温~200℃、より好ましくは40~100℃の温度で、0.5~6時間、より好ましくは0.5~4時間、反応する。当該反応は、常圧下、加圧下または減圧下のいずれで行われてもよいが、好ましくは常圧下である。この際、各化合物を溶解/分散/懸濁するのに必要に応じて使用される溶剤は、特に制限されないが、ポリアミン化合物(I)、化合物(II)または生成物(III)を溶解し得るものであって、かつこれらに対して不活性であることが好ましい。具体的には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール系; n-ブタン、プロパン、ベンゼン、シクロヘキサン、ナフタレン等の炭化水素系; 酢酸メチル、酢酸エチル、安息香酸エチル、乳酸エチル等のエステル系; (ポリ) エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールとその誘導体系などが挙げられ、水、アルコール系、炭化水素系、及びエステル系が好ましく、特に水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサン、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチルが好ましい。なお、これらの溶剤は、ポリアミン化合物(I)、化合物(II)及び生成物(III)に対して、それぞれ異なる溶剤が使用されてもあるいは同じ溶剤が使用されてもよいが、操作性や後の溶剤除去工程の手間などを考慮すると、同じ溶剤が使用されることが好ましい。また、反応に際して、反応を促進するために、触媒を使用してもよく、このような触媒は、上記反応を促進できるものであれば特に制限されず、公知の触媒が使用できる。具体的には、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタン系触媒; 塩化第一スズ、オクチル酸スズ、モノブチルスズオキシド等のスズ系触媒; p-トルエンスルホン酸等の酸類などが挙げられる。

【0030】

このようにして得られた生成物(III)は、上記した反応により生じるものであれば特に制限されないが、具体的には、ポリエチレンイミン/炭素原子数12~14の混合物である α -オレフィンエポキシド、ポリエチレンイミン/炭素原子数16~18の混合物である α -オレフィンエポキシド等のポリエチレンイミン/ α -オレフィンエポキシド;

ポリエチレンイミン／ブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ペンチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ドデシル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ミリスチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ステアシル（メタ）アクリレート等のポリエチレンイミン／アルキル（メタ）アクリレートがある。

【0031】

また、このようにして得られた生成物（III）は、分散剤として作用して、セメント硬化体を均一に分散し、また、含まれる化合物（II）の疎水性基の存在により、水に溶解されると、水の表面張力を下げる効果を発現して、これにより硬化体表面と水との間に生じる引張り力を低減することにより、乾燥収縮が抑制でき、さらに、AE剤のような一種の界面活性剤としての機能が発現して水硬性材料組成物に良質な空気を連行することにより、ボールベアリング的に作用して、分散性／流動性を向上でき、これによって、優れた乾燥収縮低減性及び流動性／分散性を同時に水硬性材料組成物に付与できるものである。したがって、このような生成物（III）を含む水硬性材料用添加剤は、耐久コンクリートの施工に好適に使用することができる。

【0032】

また、本発明においては、ポリアミン化合物（I）、化合物（II）、および炭素原子数2～4のオキシアルキレンおよび／または下記式（2）：

【0033】

【化5】



【0034】

で示される化合物（IV）と反応させ、得られた生成物（V）を水硬性材料用添加剤に使用することが好ましい。このような生成物（V）は、上記化合物（IV）のカルボン酸の導入により、セメント表面に吸着した際のセメント表面の疎水化を誘導し、水との間の引張り力を低減する効果を発揮して、これにより乾燥収縮をさらに抑制できる。

【0035】

上記態様において、炭素原子数2～4のオキシアルキレンとしては、特に制限されないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド等が好ましく挙げられる。より好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、さらにより好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドである。これらのオキシアルキレンは、単独で使用されても若しくは2種以上の混合物の形態で使用されてもまたは下記に詳述する化合物（IV）と組み合わせて使用されてもよい。

【0036】

また、化合物（IV）を表す上記式（2）において、 X^2 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表す。このような原子団としては、アミノ基と反応しうる官能基を有するものであれば特に制限されないが、例えば、グリシジルエーテル、エポキシ、イソシアネート、チオイソシアネート、（メタ）アクリレート、アルデヒドケトン、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アシル、カルボン酸、カルボン酸無水物由来の基などが挙げられる。これらのうち、好ましくはグリシジルエーテル、エポキシ、イソシアネート、（メタ）アクリレート、ハロゲン化アルキル、カルボン酸であり、特に好ましくはエポキシ、（メタ）アクリレート、グリシジルエーテル、ハロゲン化アルキル、カルボン酸である。また、Yは、 $COOZ$ または SO_3W 、好ましくは $COOZ$ を表す。置換基「Y」を表す式： SO_3W において、Wは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基（ $-NH_2$ ）、有機アミン基を表す。この際、一価金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等、好ましくはナトリウム、カリウムが挙げられる。二価金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等、好ましくはカルシウム、バ

リウムが挙げられる。有機アミン基としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン及びフェニルアミン等の第一級アミン由来の基；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン及びジフェニルアミン等の第二級アミン由来の基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン及びトリフェニルアミン等の第三級アミン由来の基；およびエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン由来の基が挙げられる。これらのうち、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基等が好適に挙げられる。これらのうち、Wは、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基であることが好ましく、一価金属、二価金属、アンモニウム基であることが特に好ましい。また、置換基「Y」を表す式： COOZ において、Zは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基（ $-\text{NH}_2$ ）、有機アミン基、炭素原子数1～30の炭化水素基または $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$ を表す。この際、一価金属、二価金属、及び有機アミン基については、上記置換基「W」の定義と同様であるため、ここでは説明を省略する。また、炭素原子数1～30の炭化水素基は、好ましくは炭素原子数1～25、より好ましくは1～18の炭化水素基である。炭素原子数1～30の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、イソオクチル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、4-エチル-5-メチルオクチル及び2-エチルヘキシル、テトラデシル、オクタデシル、イコシル等の直鎖または分岐鎖のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル等の環状のアルキル基；フェニル、ベンジル、フェネチル、*o*-、*m*-若しくは

-トリル、2, 3-若しくは2, 4-キシリル、メシチル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビフェニリル、ベンズヒドリル、トリチル及びピレニル等のアリール基などが挙げられる。また、上記Zを表すもののうち、式： $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$ において、 R^2O は、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、好ましくは炭素原子数2～8のオキシアルキレン基、より好ましくは炭素原子数2～4のオキシアルキレン基である。このようなオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、オキシ1-ブテン基、オキシ2-ブテン基、オキシスチレン基等が好ましく挙げられるが、より好ましくはオキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、さらにより好ましくはオキシエチレン基、オキシプロピレン基である。これらのオキシアルキレン基は、一つの置換基「Z」中に複数個存在する（即ち、式（2）中、*n*が2以上である）場合には、一つの置換基「Z」中に一種類が存在してもあるいは2種以上の混合物の形態で存在してもよい。オキシアルキレン基が2種以上存在する場合には、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれに付加形態であってもよい。これらのうち、Zは、水素原子、一価金属、二価金属、炭素原子数1～18の炭化水素基、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$ であることが好ましく、一価金属、二価金属、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$ であることが特に好ましい。また、*n*は、オキシアルキレン基（ R^2O ）の平均付加モル数を表し、0～500の数である。*n*が500を超えると、過剰な流動性（分散性）を水硬性材料組成物に付与するため、乾燥収縮抑制に必要な量を添加できなくなるおそれがある。*n*は、好ましくは0～300、より好ましくは0～100である。また、 R^3 は、水素原子または炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数5～30、特に好ましくは1～18の炭化水素基を表す。この際、炭素原子数1～30の炭化水素基の具体例としては、上記置換基「Z」の定義と同様であるため、ここでは説明を省略する。これらのうち、 R^3 は、水素原子、炭素原子数1～18の炭化水素基、特に好ましくは水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基であることが好ましい。

【0037】

このような化合物 (I V) の具体例としては、(メタ) アクリル酸; (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル; マレイン酸、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリ) エチレングリコールマレエート、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールマレエートなどが挙げられる。これらの化合物 (I V) は、単独で使用されても若しくは2種以上の混合物の形態で使用されてもまたは上記に詳述されたオキシアルキレンと組み合わせて使用されてもよい。

【0038】

また、本発明において、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) の使用量は、ポリアミン化合物 (I) や化合物 (I I) と反応して生成物 (V) を十分形成できる量であれば特に限定されないが、ポリアミン化合物 (I) や化合物 (I I) との反応性を考慮すると、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) の合計使用量が、ポリアミン化合物 (I) 1モルあたり、0.01~0.99モル、より好ましくは0.10~0.90モルとなるようにするのが好ましい。

【0039】

本発明においては、上記ポリアミン化合物 (I)、上記式 (1) の化合物 (I I) と、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) とを反応させることにより、生成物 (V) を得るものである。この際、ポリアミン化合物 (I)、上記式 (1) の化合物 (I I)、オキシアルキレン、化合物 (I V) の添加順序は、ポリアミン化合物 (I)、上記式 (1) の化合物 (I I)、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) が反応して生成物 (V) が得られるものであれば特に制限されないが、例えば、ポリアミン化合物 (I)、上記式 (1) の化合物 (I I)、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) を同時に添加して反応を行なう;あるいはポリアミン化合物 (I) に、上記式 (1) の化合物 (I I) を反応させて生成物 (I I I) を得た後、この生成物 (I I I) をオキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) と反応させる;ポリアミン化合物 (I) をオキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) と反応させた後、化合物 (I I) を添加して反応を行う;あるいは化合物 (I I) をオキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) と反応させた後、ポリアミン化合物 (I) を添加して反応を行うなど、いずれでもよい。これらのうち、ポリアミン化合物 (I)、上記式 (1) の化合物 (I I)、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) を同時に添加して反応を行なう方法;ポリアミン化合物 (I) に、上記式 (1) の化合物 (I I) を反応させて生成物 (I I I) を得た後、この生成物 (I I I) をオキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) と反応させる方法;およびポリアミン化合物 (I) をオキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) と反応させた後、化合物 (I I) を添加して反応を行う方法が好ましく使用される。

【0040】

また、生成物 (I I I) と、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) との反応条件は、当該反応が進行して生成物 (V) が十分得られるものであれば特に制限されないが、例えば、生成物 (I I I) と、オキシアルキレンおよび/または化合物 (I V) とを、そのまま、あるいは必要に応じて溶剤により希釈して、好ましくは溶剤に溶解、分散または懸濁させて、最も好ましくは溶剤に溶解させて、好ましくは常温~200℃、より好ましくは40~150℃の温度で、0.5~6時間、より好ましくは0.5~4時間、反応する。この際、当該反応は、常圧下、加圧下または減圧下のいずれで行われてもよいが、好ましくは常圧下である。この際、各化合物を溶解/分散/懸濁するのに必要に応じて使用される溶剤は、特に制限されないが、生成物 (I I I)、オキシアルキレン、化合物 (I V) または生成物 (V) を溶解し得るものであって、かつこれらに対して不活性であることが好ましい。具体的には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロ

パノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、イソブチルアルコール、イソamilアルコール等のアルコール系； n -ブタン、プロパン、ベンゼン、シクロヘキサン、ナフタレン等の炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、安息香酸エチル、乳酸エチル等のエステル系；（ポリ）エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールとその誘導体系などが挙げられ、水、アルコール系、炭化水素系、及びエステル系が好ましく、特に水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサン、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチルが好ましい。なお、これらの溶剤は、生成物（I I I）、オキシアルキレン、化合物（I V）及び生成物（V）に対して、それぞれ異なる溶剤が使用されてもあるいは同じ溶剤が使用されてもよいが、操作性や後の溶剤除去工程の手間などを考慮すると、同じ溶剤が使用されることが好ましい。また、反応に際して、反応を促進するために、触媒を使用してもよく、このような触媒は、上記反応を促進できるものであれば特に制限されず、公知の触媒が使用できる。具体的には、具体的には、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタン系触媒；塩化第一スズ、オクチル酸スズ、モノブチルスズオキサイド等のスズ系触媒； p -トルエンスルホン酸等の酸類などが挙げられる。

【0041】

このようにして得られた生成物（V）は、上記した反応により生じるものであれば特に制限されないが、具体的には、ポリエチレンイミン／炭素原子数12～14の混合物である α -オレフィンエポキシド／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／炭素原子数16～18の混合物である α -オレフィンエポキシド／（メタ）アクリル酸等のポリエチレンイミン／ α -オレフィンエポキシド／（メタ）アクリル酸；

ポリエチレンイミン／炭素原子数12～14の混合物である α -オレフィンエポキシド／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／炭素原子数16～18の混合物である α -オレフィンエポキシド／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／炭素原子数12～14の混合物である α -オレフィンエポキシド／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／炭素原子数16～18の混合物である α -オレフィンエポキシド／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／炭素原子数12～14の混合物である α -オレフィンエポキシド／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／炭素原子数16～18の混合物である α -オレフィンエポキシド／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート等のポリエチレンイミン／ α -オレフィンエポキシド／（メタ）アクリレート；

ポリエチレンイミン／ブチル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／ペンチル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／ヘキシル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／シクロヘキシル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／ドデシル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／ミリスチル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸、ポリエチレンイミン／ステアシル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸等のポリエチレンイミン／アルキル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸；

ポリエチレンイミン／ブチル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ペンチル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ヘキシル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／シクロヘキシル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエ

チレンイミン／ドデシル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ミリスチル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ステアリル（メタ）アクリレート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ブチル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ペンチル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ヘキシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／シクロヘキシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ドデシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ミリスチル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ステアリル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ブチル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ペンチル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ヘキシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／シクロヘキシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ドデシル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ミリスチル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート、ポリエチレンイミン／ステアリル（メタ）アクリレート／メトキシ（ポリ）エチレンオキサイド（ポリ）プロピレンオキサイド（メタ）アクリレート等のポリエチレンイミン／アルキル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリレートがある。上記例示に加えて、ポリエチレンイミンの代わりに、ポリエチレンイミンのエチレンオキサイド付加物（例えば、ポリエチレンイミンのエチレンオキサイド付加物／炭素原子数12～14の混合物である α -オレフィンエポキシド／（メタ）アクリル酸など）、ポリエチレンイミンのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物（例えば、ポリエチレンイミンのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物／炭素原子数12～14の混合物である α -オレフィンエポキシド／（メタ）アクリル酸など）を置換したものもまた、本発明による生成物（V）に含まれる。

【0042】

本発明の水硬性材料用添加剤は、水硬性材料に好適に使用される。これは、本発明の水硬性材料用添加剤を構成する生成物（III）や生成物（V）は、疎水性基の存在により水の表面張力を下げ、またカルボン酸の導入によってセメント表面に吸着した際のセメント表面の疎水化を誘導して水との間の引張り力を低減し、これらの効果によっても乾燥収縮を効率よく低減できると共に、界面活性剤として機能して、水硬性材料組成物に良質な空気を連行することにより、ボールベアリング的な作用により水硬性材料組成物に良好な分散性／流動性を付与することができるからである。

【0043】

本発明の水硬性材料用添加剤は、上記生成物（III）1種のみからなるものであっても；あるいは2種以上の生成物（III）から構成されるものであっても；あるいは上記生成物（V）1種のみからなるものであっても；あるいは2種以上の生成物（V）から構成されるものであっても；あるいは1種若しくは2種以上の生成物（III）及び1種若しくは2種以上の生成物（V）の組み合わせから構成されるものであってもよい。

【0044】

また、本発明の水硬性材料用添加剤及び分散剤を組み合わせることによって、セメント粒子の分散性をさらに向上させることも有効である。したがって、本発明の第二は、本発明の少なくとも1種の水硬性材料用添加剤および分散剤を含む水硬性材料用添加剤組成物に関するものである。本発明において、水硬性材料用添加剤は、単独で使用されてあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0045】

本発明に使用できる分散剤としては、特に限定はなく、公知の分散剤が使用できる。具体的には、特開昭62-68806号公報に開示されるような、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、またはその塩、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤等の公知の分散剤が使用できる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系（特開平1-113419号公報参照）等が挙げられる。また、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、（a）成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩、（b）成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／又はその加水分解物及び／又はその塩、（c）成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩からなるセメント用分散剤（特開平7-267705号公報参照）；A成分として（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤（特許公報第2508113号参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステルあるいはポリエチレン（プロピレン）グリコールモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開昭62-216950号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開平1-226757号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特公平5-36377号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体（特開平4-149056号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体（特開平5-170501号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体（特開平6-191918号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体あるいはその加水分解物又はその塩（特開平5-43288号公報参照）；ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩又はそのエステル（特公昭58-38380号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量

体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭59-18338号公報参照）；スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要に応じてこれと共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩（特開昭62-119147号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-271347号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-298555号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及び（メタ）アリルスルホン酸系単量体の中から選ばれる1種以上の単量体との共重合体（特開平7-223852号公報参照）などが挙げられる。なお、上記公知のセメント分散剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0046】

本発明において、水硬性材料用添加剤および分散剤の配合質量比は、所望の乾燥収縮低減効果及び分散性が達成できる割合であれば特に制限されず、使用する水硬性材料用添加剤やセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより異なるが、好ましくは0.1:99.9～99.9:0.1、より好ましくは1:99～99:1、特に好ましくは5:95～95:5である。この際、水硬性材料用添加剤の配合割合が全体の95質量%を超えると、分散剤の効果が十分発現されず、流動性が低下し、作業性に影響を及ぼすおそれがある。逆に、水硬性材料用添加剤の配合割合が全体の5質量%未満であると、水硬性材料用添加剤の量が少なすぎて、水硬性材料、特にコンクリート部材の乾燥収縮を十分低減できないおそれがある。

【0047】

本発明の添加剤組成物は、上記分散剤に代えてあるいは上記分散剤に加えて、さらに別の成分を含んでもよい。このような別の成分としては、特に制限されるものではないが、具体的には以下の他の公知のセメント添加剤（材）を含有することができる。

【0048】

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合体のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、バラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0049】

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

【0050】

（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクト

ース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リポーズ、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0051】

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

【0052】

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

【0053】

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0054】

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0055】

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0056】

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12~14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ)オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0057】

(10) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

【0058】

(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

【0059】

(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

【0060】

(13) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

【0061】

(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

【0062】

(15) AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0063】

(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導體類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0064】

(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

【0065】

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

【0066】

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

【0067】

(20) 膨張材；エトリンサイト系、石炭系等。

【0068】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。

【0069】

これらの他の公知のセメント添加剤（材）は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、他の公知のセメント添加剤（材）を使用する場合の他の公知のセメント添加剤（材）の含有量は、特に制限されないが、好ましくは、添加剤組成物に対して、0.1～90質量%、より好ましくは0.5～70質量%である。

【実施例】

【0070】

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。尚、例中特に断わりのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」を表わすものとする。

【0071】

製造例 1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、エポミン SP-006（数平均分子量 約 600 のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製）27.9 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 90℃まで加熱した。次に、炭素原子数 12 から 14 の α -オレフィンエポキシド AOE-X24（ダイセル化学工業株式会社製）32.2 部を 2 時間で滴下した。滴下終了から 1.5 時間、90℃で熟成した後、45℃に温度を下げ、アクリル酸 2-ヒドキシエチル（和光純薬工業株式会社製）26.9 部を 0.5 時間かけて滴下し、さらに 45℃で 0.5 時間熟成した後、脱イオン水 238.7 部及び酢酸 4.8 部を加え、黄褐色の透明な化合物（1）の水溶液を得た。

【0072】

実施例 1

製造例 1 に記載の方法と同様に製造された化合物（1）について、以下のようにして、標準添加量、モルタルフロー値及び乾燥収縮低減効果を評価し、その結果を下記表 1 に示す。

【0073】

1. 標準添加量の測定

モルタルの混練は以下のとおり実施した。所定量の重合体を秤量して水で希釈したもの 213.7 g と太平洋セメント社製の普通ポルトランドセメント 485.8 g およびセメント強さ試験用標準砂（JIS R 5201-1997 附属書 2 の 5.1.3 に規定）1350 g を、ホバート型モルタルミキサー：型番 N-50（商品名、ホバート社製）を用い、JIS R 5201-1997 に従いモルタルの混練を行い、モルタルフロー試験で 180 ± 10 mm/15 打を達成するために必要な添加量を測定した。なお、表 1 において、「wt%/C」は、セメントに対する重合体の添加量を示す。

【0074】

2. モルタルフロー値の測定

モルタルフロー値は、JIS R 5201-1997 に記載の方法に準拠して、測定した。

【0075】

3. 乾燥収縮低減性の評価

モルタルの混練は以下のとおり実施した。上記 1. で求めた標準添加量を添加量として重合体を秤量して水で希釈したもの 213.7 g と太平洋セメント社製の普通ポルトランドセメント 485.8 g およびセメント強さ試験用標準砂（JIS R 5201-1997 附属書 2 の 5.1.3 に規定）1350 g をホバート型モルタルミキサー：型番 N-50（商品名、ホバート社製）を用い、JIS R 5201-1997 に従いモルタルの混練を行った。なお、この際、比較対照として、重合体の代わりに、ポゾリス No. 70（リグニンスルホン酸化合物ポリオール複合体系分散剤、ポゾリス物産製）を 0.25 質量%となるように、およびエポミン SP-006 を 0.50 質量%となるように添加したものを使用した。

【0076】

次に、乾燥収縮低減性評価用のモルタル供試体（4×4×16 cm）の作成を JIS R 1129 に従い実施した。

【0077】

型枠には予めシリコングリースを塗布して止水すると共に容易に脱型できるようにした。また、供試体の両端にはゲージプラグを装着した。混練して得られたモルタルを流し込んだ型枠を容器に入れ、密閉し 20℃で保管し、初期養生を行なった。2 日後に脱型し、供試体に付着したシリコングリースをたわしを用いて水で洗浄し、続いて 20℃の静水中

で5日間養生（水中養生）した。

【0078】

JIS A 1129に従い、ダイヤルゲージ（（株）西日本試験機製）を使用した。静水中で5日間養生した供試体の表面の水を紙タオルでふき取った後、直ちに測調し、この時点の長さを基準とした。その後、温度20℃、湿度60％に設定した恒温恒湿室内に14日間保存し、適時測長した。この際、乾燥収縮低減率は、下記式で示されるように、ポゾリスの収縮量に対して、重合体添加時に収縮を低減できた値とし、値が大きいほど収縮を低減できることを示す。また、10％以下では、低減効果がないものとみなす。

【0079】

【数1】

乾燥収縮低減率（％）

$$= \{ [(\text{ポゾリスの収縮量}) - (\text{重合体の収縮量})] / (\text{ポゾリスの収縮量}) \} \times 100$$

【0080】

【表1】

サンプル	実施例	比較例	
	化合物 2	ポゾリス No. 70	SP-006
サンプル組成	SP-006/AOE-X24/HEA =32/37/31(wt%)		
モルタル評価結果			
標準添加量 (wt%/C)	0.20	0.25	0.50
モルタルフロー値	183.0mm	175.0mm	137.0mm
乾燥収縮低減性評価結果（水中養生終了後14日）			
乾燥収縮低減率（％）	30.0	0	—

注) SP-006: エポミン SP-006 (数平均分子量 約600のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製)

AOE-X24: 炭素原子数12～14の α -オレフィンエポキシドの混合物、ダイセル化学工業株式会社製)

HEA: ヒドロキシエチルアクリレート

【0081】

上記表1に示される結果から、SP-006（ポリアミン化合物（I））にAOE-X24（化合物（II））及びHEA（ヒドロキシエチルアクリレート：化合物（IV））を付加した化合物（2）（生成物（V））は、付加しないSP-006（ポリアミン化合物（I））単独に比べて、モルタルフロー値（流動性）が有意に高く、公知の分散剤であるポゾリスNo. 70と同等またはこれ以上の分散性を発揮できることが示される。また、上記表1に示される結果から、ポゾリスNo. 70は十分な分散性（モルタルフロー値）は達成できるものの、乾燥収縮低減性が不十分であるが、本発明による化合物（2）は、十分な分散性及び高い乾燥収縮低減率を同時に達成できることが示される。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の乾燥収縮低減剤は、上述のような構成からなり、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性材料に適用して、優れたひび割れ防止効果を発揮することにより、硬化物の強度や耐久性を向上することができ、土木・建築構造物等の安全性を向上したり、修復コストを抑制したりすることができる、汎用性の高いものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コンクリートやモルタル等のセメント材料の乾燥収縮を効果的に低減できかつ優れた流動性を水硬性材料組成物に付与できる水硬性材料用添加剤を提供する。

【解決手段】 分子量 3 0 0 ～ 5 0 0, 0 0 0 の分子内に第 1 級および／または第 2 級アミノ基を有するポリアミン化合物 (I) に、下記式 (1) :

【化 1】



ただし、式中、 R^1 は、炭素原子数 3 ～ 3 0 の炭化水素基を表し；および X^1 は、アミノ基と反応しうる官能基を有する原子団を表す、
で示される化合物 (I I) を反応させて得られる生成物 (I I I) を含む水硬性材料用添加剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 4 0 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 1 2 月 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社日本触媒